14) *Schwarz*. 4. F. In Wasser und Weingeist löst sich zuerst mit gelber Farbe das Pigment des *Blauholzes*, dessen man sich zum Nüanciren bedient. Der Glimmer bleibt dunkelblau gefärbt und hält einen Lack zurück, welcher mit Oxalsäure zersetzt, die Reactionen des *Lakmus* ergab. Das Resultat dieser Analyse liess sich nur auf synthetischem Wege erzielen.

Zum Schlusse bemerke ich, dass die Namen und Chiffren der einzelnen Brocate bei verschiedenen Fabriken verschieden sind. Druckproben auf Percal ergaben nicht befriedigende Resultate, da die Glimmerschuppen noch nicht jenen Grad der Feinheit besitzen, um mit Metallbronzefarben rivalisiren zu können.

XLIV.

Ueber Rufigallussäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die von Robiquet schon 1836 entdeckte Säure ist bis jetzt wenig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Sie bildet sich bekanntlich beim Erhitzen von 1 Th. Gallussäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zur Temperatur von 140° C. Die zur Bildung dieser Säure nöthige Temperatur liegt jedoch viel niedriger, als sie Robiquet angiebt, denn schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades lässt sich die Rufigallussäure in angegebener Mischung bereiten. Bringt man in einen Kolben die Substanzen in dem Verhältnisse von 1 : 5, schliesst denselben mit einem gut passenden Kautschukstopfen, durch dessen Mitte eine zu einer feinen Spitze ausgezogene offene Glasröhre geht, welche man mit einem Kautschukventile leicht schliesst, um das Gemisch vor Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft zu schützen und erhitzt nun längere Zeit den Kolben im kochenden Wasserbade, so färbt sich die Mischung kurz nach Beginn des Erhitzens weinroth, dann bald carmoisinroth und bei fortge-

setztem Erwärmen verdickt sich die Lösung unter intensiverer Färbung mehr und mehr und scheidet einen krystallinischen braunrothen Satz von Rufigallussäure aus. Man hat bei dieser Bildungstemperatur die Sicherheit, den Erzeugungspunkt weniger leicht zu überschreiten, ohne der ganzen Operation eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen; allerdings geht die Bildung auch hier langsamer von statten als bei Temperaturen über 100° C. Man hat bis jetzt den Vorgang bei der Bildung der Rufigallussäure dadurch erklärt, dass man den Austritt von 2 At. Wasser aus der Gallussäure durch Einwirkung der Schwefelsäure annahm und so die Rufigallussäure in ein Verhältniss zur Gallussäure brachte, wie etwa die Aconitsäure zu Citronensäure u. dgl.; allein einen Umstand, der diese angegebene Beziehung fraglich macht und zur Vermuthung Raum giebt, dass der Rufigallussäure ein anderer formeller Ausdruck, als der bis jetzt angenommene, zu geben ist, hat man bis jetzt bei der Bildung dieser interessanten Verbindung übersehen. Es ist nämlich die bei der Entstehung der Rufigallussäure *bei allen Temperaturen von 100° C.* an stets auftretende *schweflige Säure* und *Kohlensäure*. Bei der Annahme des Austrittes von 2 At. Wasser aus der Gallussäure durch die Wasser entziehend wirkende Schwefelsäure findet die gleichzeitig mit auftretende schweflige Säure keine befriedigende Erklärung. Ich glaubte anfänglich, dass die zum Processe angewendete Gallussäure vielleicht nicht den Grad der Reinheit besessen, welcher erforderlich sei, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern und dass vielleicht so die die Gallussäure begleitenden kleinen Verunreinigungen die Schwefelsäure in höherer Temperatur zersetzten und zur Erzeugung von schwefliger Säure Veranlassung gaben; allein dieser Einwurf konnte als beseitigt betrachtet werden, als sich erwies, dass beim Erhitzen der *reinsten* Gallussäure (welche nach der ausgeführten Analyse in 100 Th. 49,500 C und 3,57 H ergab) in der Lösung in Schwefelsäure in dem Verhältnisse von 1 : 5 bei der Temperatur 100° C. des Wasserbades schweflige Säure auftrat und zwar in um so grösserer Menge, je mehr die Farbe der Mischung mit der Dauer zunahm. Die schweflige Säure konnte man leicht an

der eintretenden Bläung erkennen, indem man mit einem Glasstab, befeuchtet mit jodsaurem kalihaltigen Stärkekleister, in den Raum des heissen Kolbens einging. — Nach Voraussendung dieser kurzen Bemerkung glaube ich auf die Darstellung der Rufigallussäure, ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften übergehen zu können.

Ein Theil bei 100° C. getrocknete Gallussäure übergiesst man in einem nach angegebener Art zu verschliessenden Kolben mit 5 Th. concentrirter reiner Schwefelsäure und erhitzt so lange im Wasserbade (oder bei Temperatur über 100° C.), bis keine Vermehrung des ausgeschiedenen rothbraunen krystallinischen Satzes von Rufigallussäure mehr zu bemerken ist. Darauf lässt man den Inhalt des Kolbens erkalten und giesst die tiefrothe Lösung, zuletzt den Bodensatz, nach und nach in die zehnfache Menge kalten Wassers. Der sich ausscheidende rothbraune Niederschlag wird erst durch Decantation mit Wasser abgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt und so lange mit warmem Wasser abgewaschen, als das Filtrat Schwefelsäure erkennen lässt. Die so gewonnene Säure wurde neben Schwefelsäure getrocknet, darauf mit Aether, ätherhaltigem Weingeist, zuletzt mit reinem 90procentigen Weingeist in mässiger Wärme behandelt und darauf abermals neben Schwefelsäure getrocknet. Sie stellt so ein sattes, rothbraunes, dem amorphen Phosphor ähnliches Pulver dar, welches unter dem Mikroskope aus deutlichen Rhomboëdern besteht. In kaltem wie kochendem Wasser ist die Säure kaum löslich, in kaltem Aether und Weingeist nur in geringer Menge, den Lösungen eine gelbliche Farbe ertheilend. Beim Erhitzen weniger Grade über 100° C. nimmt es eine dunklere Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Nach dem Trocknen bei 118—120° C. erscheint sie als zartes mehr rostfarbenes Pulver. Bei stärkerem Erhitzen unter Luftabschluss sublimirt die Säure unter theilweiser Zersetzung mit gelbrothen Dämpfen, welche sich an den kalten Stellen der Sublimationsröhre zu derben Spiessen von Farbe der Mennige verdichten. Die weingeistige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung ohne Niederschlag, mit essig-

saurem Bleioxyd und salpetersaurem Kupferoxyd braunrothe Fällungen. Quecksilberchlorid ist ohne Wirkung. Uebergiesst man die in Weingeist suspendirte feste Säure mit einer weingeistigen Kalilösung, so verwandelt sich die rothe Säure in ein blauschwarzes unlösliches Kalisalz, welches nach dem Waschen mit Weingeist und Behandeln mit Salzsäure wieder unverändert mit rother Farbe sich abscheidet. Mit concentrirter wässriger Kalilösung entsteht dasselbe blauschwarze unlösliche Kalisalz und eine bräunliche Lösung; verdünnte Kalilösung giebt eine mehr tiefrothe (kirschrothe), beim Verdünnen braunrothe Flüssigkeit, in welcher durch Einleiten von Kohlensäure ein mehr broncefarbener Niederschlag entsteht, der unter Wasser nach längerer Zeit eine zinnoberrothe Farbe annimmt. Die mehrere Stunden nahe bei 120° C. getrocknete Säure gab bei der Analyse nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommen Substanz	0,3934	0,3460	0,2490	0,2810	0,2728
Gef. Kohlensäure	0,7812	0,6940	0,4974	0,562	0,5440
C	0,21306	0,1892	0,13565	0,15327	0,14836
p.C.	54,159	54,682	54,478	54,544	54,384
Gef. Wasser	0,095	0,0870	0,0606	0,0660	0,0664
H	0,01055	0,00966	0,00674	0,00733	0,00738
p.C.	2,682	2,781	2,706	2,609	2,705
	Mittel				
C	54,449				
H	2,697				

Ein Theil der festen Säure wurde in Wasser suspendirt und mit verdünnter Kalilösung aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Kohlensäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde erst mit Wasser, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, darauf wieder mit heissem Wasser längere Zeit abgewaschen. Die Säure wurde auf diese Art von mennigrother Farbe aber in mehr schleimigem Zustande erhalten, jedoch unter dem Mikroskope feine Nadeln darstellend. Neben Schwefelsäure trocknete sie zu zusammenhängenden gerne dem Filter anhaftenden breiten Blättern von Seidenglanz und gelbrother Farbe aus, die zerrieben ein fast zinnoberrothes Pulver gaben.

Bei 118—120° C. getrocknet bekommt die Säure einen mehr gelbrothen Ton, der jedoch feuriger ist, als die Farbe

der nicht mit Kali behandelten Säure. Die Analysen lieferten nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,247	0,2914	0,3212
Gef. Kohlensäure	0,495	0,5830	0,6430
C	0,1350	0,159	0,1753
p.C.	54,656	54,565	54,576
Gef. Wasser	0,0630	0,0716	0,0758
H	0,007	0,00795	0,00842
p.C.	2,834	2,728	2,621
Mittel			
C	54,596		
H	2,728		

Ich neige mich der Ansicht zu, dass der reinen Rufigallussäure die Formel $C_{20}H_6O_{12}$ zukommt, welcher nachstehende Zusammensetzung entspricht:

		In 100 Th.	Gef.	
			I.	II.
C_{20}	120	54,054	54,449	54,596
H_6	6	2,703	2,697	2,728
O_{12}	96	43,243	—	—
	222	100,000		

Die von Robiquet aufgestellte Formel $C_{28}H_8O_{16}$ würde folgender Zusammensetzung entsprechen müssen:

		In 100 Th.
C_{28}	168	55,263
H_8	8	2,632
O_{16}	128	42,105
	304	100,000

Man erhält bei der Bereitung der Rufigallussäure nahe $\frac{2}{3}$ der angewandten Gallussäure als Rothgallussäure wieder, nach älterer Angabe zwischen 60—70 p.C. Giebt man der Rothgallussäure die Formel $C_{20}H_6O_{12}$, so entspricht die Ausbeute nahe 65 p.C., was mit dem Experimente befriedigend übereinstimmt. Nach der Formel von Robiquet musste man nahe 84 p.C. Rufigallussäure aus Gallussäure erhalten können. Die Formel $C_{20}H_6O_{12}$ liesse den Vorgang bei der Entstehung der Rufigallussäure als einen Oxydationsprocess erkennen auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure, bei welchem die Gallussäure unter Abgabe von Wasser und Austritt von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure und vielleicht selbst

Kohlenoxyd in Rufigallussäure umgewandelt würde, also eine Art der Zersetzung wie solche durch mehrere Fälle bei organischen Körpern nachgewiesen ist. Wagner hat ferner gefunden, dass mit Chlorzink die Gallussäure keine Rufigallussäure liefert, was insofern erklärlich, als der Process auf einer Wasserentziehung allein nicht beruht und somit ist die Ansicht, dass die Gallussäure mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure bildet, die beim Zusammenbringen mit Wasser in Schwefelsäure und Rothgallussäure zerfällt (Gerhardt), in so weit nicht zulässig, als sich Rothgallussäure nach längerem Erhitzen in der Mischung selbst ausscheidet, wenn man auch die Gewichtsmenge der Schwefelsäure erhöht. Die Rufigallussäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, da jedoch das Lösungsvermögen der Schwefelsäure ein begrenztes ist, so scheidet sich Rufigallussäure beim Erkalten der heissen Mischung oder selbst in der Hitze aus, wenn die Säure beim herrschenden Temperaturgrade gesättigt ist, während die Bildung der Rufigallussäure in der Mischung weiter schreitet.

XLV.

Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1869, p. 332.)

In einer früheren Arbeit*) wurde bereits der Umbildung gedacht, welche die Senföle bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden die Monamine zurückgebildet. Für diese Umwandlung sind 2 Mol. Wasser erforderlich, es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in zwei auf einander folgenden Phasen verläuft und dass

*) Dies. Journ. **105**, 257.